

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-201236

(P2002-201236A)

(43)公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51)Int.Cl.⁷
C 0 8 F 255/00
2/44
290/06
C 0 9 D 151/06

識別記号

F I
C 0 8 F 255/00
2/44
290/06
C 0 9 D 151/06

テマコト^{*}(参考)
4 J 0 1 1
C 4 J 0 2 6
4 J 0 2 7
4 J 0 3 8

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2000-400110(P2000-400110)
(22)出願日 平成12年12月28日 (2000.12.28)

(71)出願人 000006035
三菱レイヨン株式会社
東京都港区港南一丁目6番41号
(72)発明者 富原 健一
愛知県名古屋市東区砂田橋四町目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(72)発明者 末代 樹和
愛知県名古屋市東区砂田橋四町目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内
(74)代理人 100088328
弁理士 金田 暢之 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塗料用樹脂

(57)【要約】

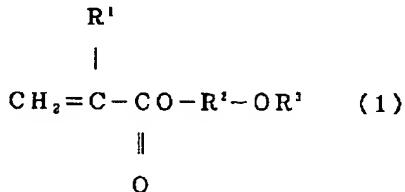
【課題】 難塗装性プラスチックに、前処理やプライマー塗装等の工程を必要とすることなく塗装でき、かつ耐溶剤性、耐油性、付着性等種々の優れた性能を有する塗膜を形成でき、しかも貯蔵安定性に優れた塗料用樹脂組成物。

【解決手段】 塩素含有率50質量%以下の塩素化ポリオレフィン(A)及びビニル系单量体混合物(B)を重合することにより得られる塗料用樹脂であって、塩素化ポリオレフィン(A)及びビニル系单量体混合物(B)の質量比(A)/(B)は、0.5/99.5以上90/10以下であり、ビニル系单量体混合物(B)100質量%は、ビニル系モノマー(I)2~30質量%と、(メタ)アクリル酸エステル(II)30~97.9質量%と、他のビニル系モノマー(III)0.1~68質量%とを含んでなる塗料用樹脂。

【特許請求の範囲】

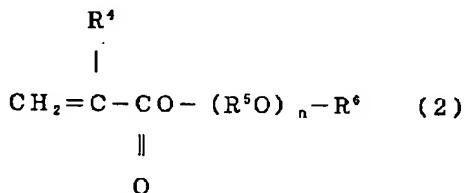
【請求項1】 塩素含有率50質量%以下の塩素化ポリオレフィン(A)及びビニル系单量体混合物(B)を重合することにより得られる塗料用樹脂であって、塩素化ポリオレフィン(A)及びビニル系单量体混合物(B)の質量比(A)/(B)は、0.5/99.5以上90/10以下であり、ビニル系单量体混合物(B)100質量%は、下記一般式(1)及び(2)の少なくとも一方に示す構造を持つビニル系モノマー(I)2~30質量%と、下記一般式(3)に示す構造を持つ(メタ)アクリル酸エステル(II)30~97.9質量%と、ビニル系モノマー(I)及び(メタ)アクリル酸エステル(II)の少なくとも一方と重合可能なビニル系モノマー(III)0.1~68質量%とを含んでなることを特徴とする塗料用樹脂。

【化1】



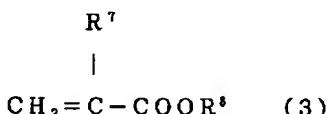
(式中、R¹は水素またはメチル基を表し；R²は炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し；R³はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1個以上の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

【化2】



(式中、R⁴は水素またはメチル基を表し；R⁵は炭素数2~4の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し；R⁶はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1個以上の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し；nは2以上の整数である。)

【化3】



(式中、R⁷は水素またはメチル基を表し；R⁸はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1個以上の直鎖または分岐状アルキル基またはシクロアルキル基を表す。)

【請求項2】 塩素化ポリオレフィン(A)及び重合開始剤の存在下に、ビニル系单量体混合物(B)を重合す

ることにより得られることを特徴とする請求項1記載の塗料用樹脂。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難塗装性プラスチックに直接塗装可能で、長期貯蔵安定性、外観、密着性、塗膜性能等を大幅に向上させたプラスチック用塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、プラスチック素材の工業材料への用途はますます拡大しており、中でもポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂は成型性、軽量化、低コスト、リサイクル性等を特徴に自動車部品用途、家庭電化製品用途等に対しての使用量が増加している。しかし、ポリオレフィン系樹脂は一般に結晶性が高く極性も小さいことから、塗料、印刷インキ、接着剤等が付着しにくい場合がある。

【0003】付着性を改良するために、従来、何らかの前処理が行われておらず、具体的には研磨等の物理的処理、クロム酸混液、溶剤等の化学的処理、その他プラズマやコロナ放電による処理等が挙げられる。しかしながら、これらの前処理工程には、設備を必要とすること、被塗物の形状によっては均一に処理できないこと、コスト高を招く場合等がある。

【0004】また、ポリオレフィン系基材に付着性の良い各種プライマーが提示されているが、トップコートとの層間付着性や耐候性等の塗膜性能が不十分な場合がある。

【0005】ポリオレフィン素材に対しての付着性、耐溶剤性等の塗膜性能を改良した塗料用樹脂組成物としては、例えば特公昭63-24628号公報に記載されるように塩素化ポリオレフィンとアクリル系共重合体とかなる樹脂組成物がある。

【0006】しかしながら、このような樹脂組成物を使用した場合、バンパーなどの外装部品の使用に際しては車のメンテナンス作業に伴うエンジンオイル等の飛沫が付着したり、家庭電化製品用途の使用に際してはヒトの汗や調理油が付着することに対する抵抗性、すなわち耐油性が不足する場合がある。即ち、付着性を考慮し塩素化ポリオレフィン量を増やすと耐油性に劣る場合があり、さらに外観も低下する傾向がある。

【0007】これらを改良するために例えば特公平5-21948号公報のように特定の不飽和有機シラン化合物を使うことで、特定の塩素化ポリオレフィン量の範囲で付着性、耐溶剤性のバランスが図られている。しかし、当該公報に記載の手法にて耐油性を考慮すれば、特定の不飽和有機シラン化合物の含有量を増やすことが最も効果的であるが、構造末端に反応性に富む加水分解可能な基を有しているために製造中に樹脂がゲル化したり、仮に樹脂が得られた場合でも、このような樹脂が使

用された塗料は夏場等高温時の貯蔵安定性が不足する場合があり、実用的な使用が困難な場合がある。

【0008】

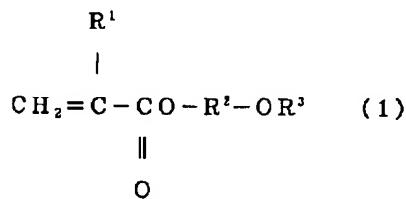
【発明が解決しようとする課題】以上のような状況に鑑み、本発明は、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂やナイロン樹脂等の、塗膜の密着性が悪く塗装が困難な難塗装性プラスチックに、前処理やプライマー塗装等の工程を必要とすることなく塗装でき、かつ耐溶剤性、耐油性、付着性等種々の優れた性能を有する塗膜を形成でき、しかも貯蔵安定性に優れた塗料用樹脂組成物を提供することを目的としている。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明によれば、塩素含有率50質量%以下の塩素化ポリオレフィン(A)及びビニル系单量体混合物(B)を重合することにより得られる塗料用樹脂であって、塩素化ポリオレフィン(A)及びビニル系单量体混合物(B)の質量比(A)/(B)は、0.5/99.5以上90/10以下であり、ビニル系单量体混合物(B)100質量%は、下記一般式(1)及び(2)の少なくとも一方に示す構造を持つビニル系モノマー(I)2~30質量%と、下記一般式(3)に示す構造を持つ(メタ)アクリル酸エステル(II)30~97.9質量%と、ビニル系モノマー(I)及び(メタ)アクリル酸エステル(II)の少なくとも一方と重合可能なビニル系モノマー(III)0.1~68質量%とを含んでなることを特徴とする塗料用樹脂が提供される。

【0010】

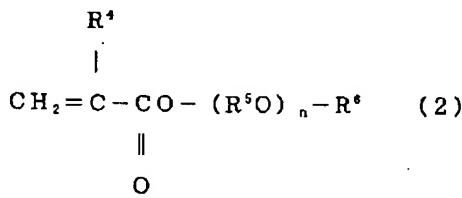
【化4】



【0011】(式中、R¹は水素またはメチル基を表し；R²は炭素数2~10の直鎖状または分岐状のアルキレン基を表し；R³はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1個以上の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表す。)

【0012】

【化5】



【0013】(式中、R⁴は水素またはメチル基を表し；R⁵は炭素数2~4の直鎖状または分岐状のアルキ

レン基を表し；R⁶はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1個以上の直鎖または分岐状アルキル基、シクロアルキル基またはアリール基を表し；nは2以上の整数である。)

【0014】

【化6】



【0015】(式中、R⁷は水素またはメチル基を表し；R⁸はハロゲン原子で置換されていても良い炭素数1個以上の直鎖または分岐状アルキル基またはシクロアルキル基を表す。)

【0016】

【発明の実施の形態】本発明においては、特定の塩素化率の塩素化ポリオレフィン存在下に、(メタ)アクリル系モノマーを含むビニル系单量体混合物を特定の比率で重合することにより塗料用樹脂を製造する。この様にして得られた樹脂を用いて調製された塗料は、難塗装性プラスチックに前処理やプライマー塗装等の工程を必要とすることなく塗装できる。また、得られた塗膜は、耐溶剤性、耐油性、付着性等の性能に優れる。更に、本発明の塗料用樹脂は、貯蔵安定性にも優れている。

【0017】以上の理由は明らかではないが、上述の製造方法により樹脂中に塩素化ポリオレフィンが均一に安定した状態で存在するためだと推定している。

【0018】なお、難塗装性プラスチックとは、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂やポリアミド樹脂等塗膜の密着性が悪く塗装が困難なプラスチック類を言う。

【0019】以下、本発明の好適な実施の形態について説明する。

【0020】本発明において使用する塩素化ポリオレフィン(A)の塩素含有率は、難塗装性プラスチックとの良好な密着性を実現する観点から、50質量%以下が好ましく、40質量%以下がより好ましい。

【0021】塩素化ポリオレフィン(A)としては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンを公知の方法で塩素化したもので、各種市販のものが使用できる。例えば、スーパークロロンL(日本製紙(株)製塩素化ポリオレフィン；塩素含有率27.5%)、スーパークロロン832L(日本製紙(株)製塩素化ポリオレフィン；塩素含有率27%)、スーパークロロン822(日本製紙(株)製変性塩素化ポリオレフィン；塩素含有率24.5%)、スーパークロロン803MW(日本製紙(株)製変性塩素化ポリオレフィン；塩素含有率29.5%)、スーパークロロン814H(日本製紙(株)製変性塩素化ポリオレフィン；塩素含有率41%)、ハードレン14LLB(東洋化成工業(株)製塩素化ポリオレ

フイン；塩素含有率27%）、ハードレンB-13（東洋化成工業（株）製変性塩素化ポリオレフィン；塩素含有率16%）等の各種の塩素化ポリオレフィン樹脂が挙げられる。

【0022】塩素化ポリオレフィン（A）は1種または2種以上を組み合わせて用いることができ、その使用量は、ビニル系单量体混合物（B）と質量比（A）/（B）で、0.5/99.5以上が好ましく、3/97以上がより好ましく、5/95以上が更に好ましい。また、90/10以下が好ましく、80/20以下がより好ましく、60/40が更に好ましい。質量比（A）/（B）が0.5/99.5以上であれば、得られる塗料の難塗装性プラスチックに対する密着性が良好となり、90/10以下であれば、得られる塗膜の耐溶剤性および塗膜硬度が良好となるからである。

【0023】ビニル系单量体混合物（B）は、一般式（1）及び／又は（2）に示す構造を持つビニル系モノマー（I）を含有する。これらのモノマーは、末端にアルコキシ基、シクロアルコキシ基、フェノキシ基を有するビニル系モノマーである。

【0024】その例としてはメトキシエチル（メタ）アクリレート、エトキシエチル（メタ）アクリレート、ノルマルブトキシエチル（メタ）アクリレート、イソブトキシエチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブトキシエチル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルオキシ（メタ）アクリレート、フェノキシエチル（メタ）アクリレート、ノニルフェノキシエチル（メタ）アクリレート、3-メトキシブチル（メタ）アクリレート、ブレンマーPME-100、ブレンマーPME-200（以上日本油脂（株）製商品名；メトキシポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート）、ブレンマー-50PO EP-800B（日本油脂（株）製商品名；ポリエチレングリコールポリプロピレングリコールモノオクタノールエーテルメタクリレート）、ブレンマー-20ANEPE-600（日本油脂（株）製商品名；ノニルフェノールポリ（エチレングリコール-ポリプロピレングリコール）付加物アクリレート）等が挙げられる。これらモノマーは塗膜を形成するための基本的性能、すなわち、耐油性、密着性等の向上に有効な成分である。

【0025】これらのビニル系モノマー（I）は1種または2種以上を組み合わせて用いることができ、ビニル系单量体混合物（B）全体に対する使用割合は、2質量%以上が好ましく、7質量%以上がより好ましい。また、30質量%以下が好ましく、20質量%以下がより好ましい。2質量%以上であれば、耐油性と基材との密着性が良好であり、30質量%以下であれば、耐水性が良好となるからである。

【0026】ビニル系单量体混合物（B）は、一般式（3）に示す構造を持つ（メタ）アクリル酸エステル（II）を含有する。（メタ）アクリル酸エステル（I

I）は、塗膜を形成するための基本的性能、すなわち塗装作業性、乾燥性、硬度、耐溶剤性、耐候性、耐水性等の向上に有効な成分である。

【0027】その例としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ノルマルブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ターシャリーブチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート、シクロヘキシル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、トリシクロデシル（メタ）アクリレート等が挙げられ、特に耐候性や塗膜硬度の点でアルキル基の炭素数が4個以下で構成される直鎖または分岐状アルキル基、炭素数10個以下で構成されるシクロアルキル基をもつものが好ましい。

【0028】これらの（メタ）アクリル酸エステル（II）は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができ、ビニル系单量体混合物（B）全体に対する使用割合は、30質量%以上が好ましく、40質量%以上がより好ましい。また、97.9質量%以下が好ましく、90質量%以下がより好ましい。30質量%以上であれば、乾燥性と硬度が良好であり、97.9質量%以下であれば、塗装作業性、耐溶剤性が良好となる。

【0029】ビニル系单量体混合物（B）で使用される他の共重合可能なビニル系モノマー（III）としては、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、「プラクセルFMまたはFA」〔ダイセル化学株式会社製商品名；カプロラクトン付加モノマー〕等各種（メタ）アクリル酸エステルが挙げられる。

【0030】さらに、（メタ）アクリル酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等の不飽和カルボン酸類、（メタ）アクリロキシエチルフォスフェート等の含燐（メタ）アクリレート化合物、テトラヒドロフルフリル（メタ）アクリレート等のヘテロ環含有（メタ）アクリレート化合物、（メタ）アクリロニトリルのよう重合性不飽和ニトリル類、（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、ブトキシ（メタ）アクリルアミド等重合性アミド類、ジメチルアミノエチル（メタ）アクリレート、ジエチルアミノエチル（メタ）アクリレート等のジアルキルアミノエチル（メタ）アクリレート類、グリシジル（メタ）アクリレート等のエポキシ基含有（メタ）アクリレート化合物、3-メタクリ

ロキシプロピルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン等の不飽和有機シラン化合物等があり、多官能性（メタ）アクリレート化合物としてエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等があり、その他化合物としてスチレン、 α -メチルスチレン、p-ターシャリーブチルスチレン、ビニルトルエン等のスチレン誘導体、マレイン酸ジエチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチル等不飽和カルボン酸エステル類、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル類、（メタ）アクリル酸トリフルオロエチル、（メタ）アクリル酸ヘプタデカフルオロデシル等のフルオロアルキル（メタ）アクリレート等が挙げられる。

【0031】これらのビニル系モノマー（III）は、1種または2種以上を組み合わせて用いることができ、ビニル系单量体混合物（B）全体に対する使用割合は、0.1質量%以上が好ましく、6.8質量%以下が好ましく、5.0質量%以下がより好ましい。

【0032】また、分子中に水酸基やカルボン酸基を有する单量体を用いる場合には、耐水性等を考慮し結果として得られる重合体の水酸基価、酸価がそれぞれ150mg KOH/g以下になるようにすることが好ましい。より好ましくは、50mg KOH/g以下である。

【0033】更に、不飽和有機シラン化合物や多官能性（メタ）アクリレート化合物等のように架橋性基を有する单量体を用いる場合は、重合反応時のゲル化防止、得られる重合体の安定性を考慮し、塩素化ポリオレフィン混合物（A）及びビニル系单量体混合物（B）の総量中の5質量%以下になるようにすることが好ましい。

【0034】塩素含有率5.0質量%以下の塩素化ポリオレフィン（A）及びビニル系单量体混合物（B）を重合してなる塗料用樹脂は、公知の方法に従って製造できるが、得られる重合体が相分離にくく、良好な経時安定性を実現できる等の理由から、塩素化ポリオレフィン（A）及び重合開始剤の存在下に、ビニル系单量体混合物（B）を重合することにより製造することが好ましい。

【0035】例えば、ラジカル重合開始剤を用いて60～180°C、より好ましくは75～120°Cの反応温度において6～12時間反応を続ける等の方法が採用でき、その際、得られる重合体の数平均分子量は1000～30000の範囲が好ましい。数平均分子量が1000以上であると、得られる塗膜の耐油性、耐溶剤性が良好となり、30000以下であると、得られる塗膜の外観が良好になるからである。

【0036】重合方法は乳化重合、懸濁重合、塊状重合

等特に制限はないが、生産性、作業性の点で有機溶剤を用いた溶液重合が有利である。有機溶剤としては、トルエン、キシレン、スワゾール#1000（丸善石油化学（株）製；商品名）、ソルベッソ#150（エクソン化学（株）製商品名）等のような芳香族系炭化水素類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサンのようなケトン類、酢酸エチル、酢酸n-ブチル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、DBE（デュポン（株）製商品名）等のようなエステル類、n-ブタノール、イソプロピルアルコール、シクロヘキサノール等のようなアルコール類、エチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル等のグリコール系溶剤、ミネラルターペン、アイソパーE（エクソン化学（株）製商品名）等のような脂肪族系炭化水素類が挙げられるが、ワニスの安定性などを考慮し芳香族系炭化水素類が好ましい。

【0037】また、ラジカル重合開始剤としては2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビスメチロニトリル等のアゾ系化合物、ターシャリーブチルハイドロパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジターシャリーブチルパーオキサイド、ターシャリーブチルパーオクトエート、ターシャリーブチルパーオキシソプロピルカーボネート等の過酸化物系化合物が挙げられる。

【0038】本発明の塗料用樹脂組成物は、アルミニペースト、マイカ等の光輝剤；酸化チタン、カーボンブラック、キナクリドン等の着色剤；アルキッド樹脂、エポキシ樹脂、縫維素樹脂等のアクリル系以外の樹脂；表面調整剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、硬化触媒、顔料沈降防止剤等の補助的添加剤等を必要に応じて選択し一般的な配合法で添加して塗料化される。

【0039】また、本発明の塗料用樹脂が水酸基を含む場合には、架橋剤成分としてメラミン樹脂やイソシアネート化合物を混合することにより、耐溶剤性、耐水性、耐候性等塗膜性能の向上を達成できる。

【0040】メラミン樹脂の具体例は、n-ブチル化メラミン樹脂やメチル化メラミン樹脂等である。

【0041】また、イソシアネートの具体例は、フリーのイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物でも良いしブロック化されたものでも良い。具体的には、ヘキサメチレンジイソシアネートやトリメチルヘキサメチレンジイソシアネートのような脂肪族ジイソシアネート類、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4-(ないしは2, 6-)ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシリイソシアネート)、1, 3ジ(イソシアネートメチル)-シクロヘキサンのよう環状脂肪族ジイソシアネート類、トリレンジイソシアネート、キシレンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネート類、これらの有機ジイソシアネート自体、またはこれらの有機ジイソシアネート

の過剰量と多価アルコールや水等との付加物、前記各有機ジイソシアネートの重合体、さらにはイソシアネート・ビューレット体等が挙げられる。

【0042】イソシアネート化合物は、塗料用樹脂中の水酸基含有成分との当量比で $NCO/OH = 0.1/1 \sim 3/1$ の範囲で使用するのが好ましい。

【0043】本発明の塗料用樹脂を用いて塗膜を形成する方法は公知慣用の方法で実施される。一般的には適当な有機溶剤で希釈した後、乾燥膜厚 $10 \sim 80 \mu$ 程度の範囲でスプレーガンにより吹き付け塗装される。

【0044】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳細に説明する。なお、部および%は質量基準であり、特に明記しない限り試薬等は市販の高純度品を使用した。

【0045】(塗料用樹脂の特性解析方法)

(ア) 数平均分子量：塗料用樹脂をテトラヒドロフランにて溶液濃度が 0.4% になるよう調整した後、TOSO社製カラム (GE4000HXL および G2000HXL) を用い TOSO社製ゲルパーミエーションクロマトグラフィ装置に注入し (注入量 $100 \mu l$)、諸条件 (流量 $1 ml/min$ (溶離液テトラヒドロフラン)、カラム温度 $40^\circ C$) にてゲルパーミエーションクロマトグラム法により、ポリスチレンを基準とした数平均分子量を測定した。

【0046】(イ) 酸価：塗料用樹脂を乾燥させ、塗料用樹脂の固形分を得た。この固形分 $1 g$ を中和するのに要する水酸化カリウムの mg 数を測定し、酸価 ($mg KOH/g$) とした。

【0047】(ウ) ガードナー粘度：ガードナーホルト泡粘度計にて $25^\circ C$ で測定した。

【0048】(エ) 貯蔵安定性 (ワニス安定性)： $50^\circ C$ 下の保温庫に製造例で得た各塗料用樹脂を貯蔵し 3ヶ月後の溶液状態を観察した。○：良好、△：やや分離、×：2層に完全分離の3段階で評価した。

【0049】(塗料の性能評価方法) 塗膜性能の評価は次の方法によった。

【0050】(ア) 外観：目視判定により、優秀 (○)、良好 (○)、やや不良 (△)、不良 (×) の4段階で評価した。

【0051】(イ) 付着性：ゴバン目 (1 mm 間隔) のセロテープ (登録商標) 剥離テストによる付着率により評価した。

【0052】(ウ) 耐ガソリン性：ガーゼにガソリンを含浸し、16往復ラビング後の外観を目視により判定した。優秀 (○)、良好 (○)、やや不良 (△)、不良 (×) の4段階で評価した。

【0053】(エ) 耐アルコール性：ガーゼにエチルアルコールを含浸し、16往復ラビング後の外観を目視により判定した。優秀 (○)、良好 (○)、やや不良 (△)、不良 (×) の4段階で評価した。

【0054】(オ) 耐牛脂性：牛脂 $1 g$ を量り取り、塗板上にのせ、続いてガーゼを牛脂部にかぶせた後ガラスシャーレに入れ蓋をし、 $80^\circ C$ の霧囲気温度にて 7 日間放置後、台所用洗剤にて洗浄、乾燥後の表面状態を目視により判定した。優秀 (○)、良好 (○)、やや不良 (△)、不良 (×) の4段階で評価した。

【0055】(カ) 塗膜硬度：JIS K 5400に準拠し、塗膜のすり傷で評価した。

【0056】(実施例 1) 冷却器、温度計、滴下ロート及び攪拌機を備えた四つ口フラスコに、トルエン 14.2 部、「ハードレン $14 L LB$ 」(東洋化成工業 (株) 製塩素化ポリオレフィン、塩素含有率 27% 、固形分 15% 、トルエン溶液) 3.4 部 (塩素化ポリオレフィン成分は 0.5 部)、ターブチルパーオクトエート 0.2 部を仕込み、フラスコの内温を $80^\circ C$ に昇温した。

【0057】また、3-メトキシブチルアクリレート 11.1 部、メチルメタクリレート 58.7 部、イソブチルメタクリレート 9.2 部、トリシクロデシルメタクリレート 11 部、イソブチルアクリレート 8 部、メタクリル酸 1 部および $1,3$ -ブチレングリコールジメタクリレート 1 部からなるビニル系单量体混合物 (B-1) 100 部を調製した。

【0058】次に、フラスコの内温を $80^\circ C$ に保持し 1 時間攪拌した後、上記のビニル系单量体混合物 (B-1) の 99.5 部およびターブチルパーオクトエート 2 部の混合溶液を 3 時間にわたって滴下した。塩素化ポリオレフィン/ビニル系单量体混合物は $0.5/99.5$ である。

【0059】その後 2 時間反応を進行させた後に、ターブチルパーオクトエート 0.5 部を添加し、更に 2 時間 $80^\circ C$ に保持した後冷却し、加熱残分 40% の塗料用樹脂 (A-1) を得た。得られた樹脂の特性値を表 1 に示した。

【0060】(実施例 2～5) 塩素化ポリオレフィンとして、表 1 に示すように、東洋化成工業 (株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂ハードレン B-13 (塩素含有率 16% 、固形分 30%)、日本製紙 (株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂スーパークロン $803 MW$ (塩素含有率 29.5% 、固形分 20%)、日本製紙 (株) 製塩素化ポリオレフィン樹脂スーパークロン $814 H$ (塩素含有率 41% 、固形分 60%) を使用した。また、ビニル系单量体混合物として、表 2 に示す (B-2)～(B-5) を使用した。なお、ブレンマー PME-100 とは、日本油脂 (株) 製メトキシポリエチレングリコールモノメタクリレートである。

【0061】これらの塩素化ポリオレフィン樹脂およびビニル系单量体混合物を表 1 に示す組成で使用以外は、塗料用樹脂 (A-1) と同様にして、塗料用樹脂 (A-2)～(A-5) を製造した。なお、塩素化ポリオレフ

イン／ビニル系单量体混合物は表1に示した通りである。また、得られた樹脂の特性値も表1に示した。

【0062】(比較例1～7) ビニル系单量体混合物として表3に示す(B-6)～(B-12)を表1に示す組成で使用以外は、塗料用樹脂(A-1)～(A-5)

表1

	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-11	A-12
塩素化ドリオレフィン(A)												
ハードレン14LLB	3.4									100	33	
ハードレンB-13		18	166.7	166.7	18	116.7		18	166.7	18		
スーパークロン803MW		18			18			18		18		
スーパークロン814H				66.7		100						
ビニル系单量体混合物(B)												
B-1	99.5											
B-2		91										
B-3			50									
B-4				10								
B-5					91							
B-6						5						
B-7							100					
B-8								91				
B-9									50			
B-10										91		
B-11											85	
B-12												95
成分比率(質量比)												
(A)成分	0.5	9	50	90	9	95	0	9	50	9	15	5
(B)成分	89.5	91	50	10	91	5	100	91	50	91	85	95
トルエン	147.2	110	33.3	6.6	110	28.5	150	110	33.3	110	65	122
t-ブチルバーオクテート	2.7	2.7	1.7	0.9	2.7	0.9	2.7	2.7	1.7	2.7	2.7	2.7
固形分	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40	40
ガードナー粘度	M	-L	K	G	M	E	M	L	K	L	L	N
固形酸価	7.2	6.5	6.5	7.5	6.5	3.3	7.2	6.5	6.5	6.5	15.5	-
数平均分子量	18000	16000	17000	14000	16000	8300	17000	21000	13000	20000	21000	21000
ワニス安定性	○	○	○	○	○	△	○	△	○	×	○	○

【0064】

表2

【表2】

	B-1	B-2	B-3	B-4	B-5
ビニル系单量体混合物(B)					
ビニル系モノマー(I)					
3-メトキシブチルアクリレート	11.1		30		
フェノキシエチルアクリレート		11			8.7
ブレンマーPME-100				30	
ビニル系モノマー(II)					
メチルメタクリレート	58.7	62.4	67.8	30	62.6
イソブチルメタクリレート	9.2	13.2			13.2
イソポルニルメタクリレート		11			11
トリシクロデシルメタクリレート	11				
イソブチルアクリレート	8				
ビニル系モノマー(III)					
メタクリル酸	1	1.1	2		1.1
ヘキサヒドロフタル酸2-メタクリロイルオキシエチル				38	
2-ヒドロキシエチルアクリレート					2.3
イタコン酸					
スチレン					
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート	1	1.1		2	1.1
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン					
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン			0.2	0.2	
ビニル系单量体混合物合計	100	100	100	100	100

【0065】

【表3】

表3

	B-6	B-7	B-8	B-9	B-10	B-11	B-12
ビニル系单量体混合物(Ⅰ)							
3-メキシブチルアクリレート		11	44				
フェノキシエチルアクリレート					11		
ブレンマーPME-100	20			0.5			
ビニル系モノマー(Ⅱ)							
メチルメタクリレート	46	58.4	34.9	66.5		70	99.5
イソブチルメタクリレート		9.1	7.7		13.2	28.2	
イソボルニルメタクリレート		11					
トリシクロデシルメタクリレート	20		11		11		
イソブチルアクリレート		8.5		30			
ビニル系モノマー(Ⅲ)							
メタクリル酸	10	1	1.1	2	1.1		
ヘキサヒドロフルオロ酸2-メタクリロイルオキシエチル							
2-ヒドロキシエチルアクリレート							
イタコン酸						1.8	
ステレン						62.4	
1,3-ブチレングリコールジメタクリレート		1	1.1	0.5	1.1		
3-メタクリロキシプロピルトリエトキシシラン	4						
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン				0.2	0.5	0.2	0.5
ビニル系单量体混合物合計	100	100	100	100	100	100	100

【0066】(性能試験) 塗料用樹脂(A-1)～(A-12)の貯蔵安定性を試験した。

【0067】また、塗料用樹脂(A-1)～(A-12)を用い、三菱化学(株)製カーボンブラックMA-100及びビックケミージャパン(株)製レベリング剤BYK-335を表4及び5に示す組成で配合、分散し、プラスチック用塗料を調製した。得られた塗料を、トルエン/キシレン/スーパーゾール#1500(日石三菱(株)製炭化水素系高沸点溶剤)=20/40/40のシンナーによりフォードカップ#4にて12秒となるように希釈した。その後、日本ポリケム(株)製ポリ

表4

プロピレン樹脂TX-1810Aから成形した厚さ3mmの板に、乾燥膜厚30μとなるようにスプレー塗装した。そして20分間放置の後、80°Cで30分加熱乾燥し、得られた塗装板の性能を評価した。表4及び5に得られた結果を示した。

【0068】なお、表4中のデュラネートP-301-75Eは、旭化成工業(株)製イソシアネート樹脂である。

【0069】

【表4】

樹脂	実施例				
	1	2	3	4	5
A-1	50				
A-2		50			
A-3			50		
A-4				50	
A-5					
カーボンブラック(MA-100)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
レベリング剤(BYK-335)	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
デュラネートP-301-75E					1.15
シンナー	30	30	30	30	31.15
外観	○	○	○	○	○
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐ガソリン性	○	○	○	○	○
耐アルコール性	○	○	○	○	○
耐牛脂性	○	○	○	○	○
塗膜硬度	H	H	F	HB	H

【0070】

【表5】

表5

樹脂	比較例						
	1	2	3	4	5	6	7
A-6	50						
A-7		50					
A-8			50				
A-9				50			
A-10					50		
A-11						50	
A-12							50
カーボンブラック(MA-100)	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
レベリング剤(BYK-335)	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64	0.64
シンナー	30	30	30	30	30	30	30
外観	△	△	◎	△	×	○	○
付着性	100/100	0/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
耐ガソリン性	×	◎	○	○	△	○	○
耐アルコール性	○	◎	△	○	△	△	○
耐牛脂性	×	◎	○	×	×	△	△
塗膜硬度	B	H	H	F	H	H	H

【0071】表4及び5から明らかなように、本発明の塗料用樹脂は貯蔵安定性に優れ、さらに本発明の被覆用樹脂を用いて形成した塗膜は、外観が良く、付着性、耐ガソリン性、耐アルコール性、耐牛脂性等に優れています。

【0072】

【発明の効果】以上で説明してきたように、本発明の塗料用樹脂は、長期にわたって貯蔵安定性に優れ、さらに該被覆用樹脂を用いて調製したプラスチック用塗料は、難塗装性のプラスチックにも付着性が良く、前処理やブ

ライマー塗装を行うことなく直接塗装が可能である。そして、塗装外観に優れ、しかも付着性、耐ガソリン性、耐アルコール性、耐牛脂性等が優れた塗膜を形成することができるので、バンパー、ホイールキャップ、マッドガード、ランプハウジング等の自動車外装部品、インストルメントパネル、コンソールボックス等の自動車内装部品、家電品等ポリオレフィン等難密着素材に対して使用できる。したがって、本発明の塗料用樹脂は、難塗装性プラスチックの用途の拡大展開に大きく貢献するものである。

フロントページの続き

(72)発明者 堀田 一彦

愛知県名古屋市東区砂田橋四町目1番60号
三菱レイヨン株式会社商品開発研究所内

F ターム(参考) 4J011 AA05 PA64 PC02 PC08
 4J026 AA11 AA12 AA13 AC08 BA05
 BA19 BA20 BA25 BA27 BA28
 BA29 BA30 BA31 BA32 BA34
 BA36 BA39 BA41 BA43 BA50
 DB02 DB09 DB12 DB15 GA06
 4J027 AC02 AC03 AC04 AC06 BA04
 BA05 BA06 BA07 BA08 BA09
 BA10 BA12 BA13 BA14 BA20
 BA21 BA26 CA04 CB03 CB09
 CC02 CD08
 4J038 CP051 GA02 GA03 GA06
 GA07 GA09 GA10 GA12 GA15
 MA06 MA09 MA14 MA15 NA01
 NA04 NA12 NA26 PA18 PA19
 PB04 PB05 PC08